Ein Beitrag
zur Kenntnis sauerstoffhaltiger Abkömmlinge des

Binaphthylendioxyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von Heinrich Wilsing aus Bernburg a. Saale

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929

Ein Beitrag
zur Kenntnis sauerstoffhaltiger Abkömmlinge des

Binaphthylendioxyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von Heinrich Wilsing aus Bernburg a. Saale

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929

Dekan: Prof. Dr. Rudolf Reiger
Referent: Prof. Dr. Rudolf Pummerer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater!

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung ..... Seite 1

Theoretischer Teil

I. Mono- und Di- benzoxy-Binaphthylendioxyd

1. Die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Binaphthylendioxyd „ 4
2. Die Zerlegung des Benzoatgemisches 5
3. Monobenzoat . . . . . „ 7
4. Dibenzoat . . . . . „ 7

II. Die sauren Verseifungsprodukte

1. des Dibenzoats; Konstitutionsfragen; das rot-violette Chinon (von Krüdener) . . . . . „ 8
2. des Monobenzoats 12

Experimenteller Teil

I. Mono- und Di- benzoxy-Binaphthylendioxyd

1. Darstellung von Rohbenzoat . . . . . „ 17
2. Monobenzoat aus der Mutterlauge . . . . . „ 17
3. Zerlegung des Benzoatgemisches 18
   a) Reinigung des Monobenzoats . . . . . „ 18
   b) Reinigung des Dibenzoats . . . . . „ 18
4. Dibenzoat durch Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Monobenzoat . . . . . „ 19
5. Alkalische Verseifung des Monobenzoats . . . . . „ 20

II. Die sauren Verseifungsprodukte der Benzoate

1. Chinon aus Dibenzoat
   a) Darstellung des Chinons; kristallisiertes Chinon durch Vakuumsublimation . . . . . „ 20
   b) Azetylierung des Hydrochinons . . . . . „ 21
   c) Verseifung des Azetylderivats . . . . . „ 21
   d) Molekulargewichtsbestimmung des Azetylderivats . . . . . „ 21
   e) Methylierungsversuch des Leuko-4-4'-Chinons . . . . . „ 21
   f) Benzoylierung des Leuko-4-4'-Chinons (Regeneration des Dibenzoats) 22
2. Chinon aus Monobenzoat
   a) Darstellung des Chinons; Vakuumsublimation . . . . . „ 23
   b) Azetylierung des Hydrochinons . . . . . „ 24
   c) Verseifung des Azetylderivates 25
   d) Monobenzoatchinon und Orthophenylendiamin . . . . . „ 25

III. Oxydation des Binaphthylendioxyds

1. mit Ferriamonsulfat . . . . . „ 26
2. mit Chromsäure . . . . . „ 26

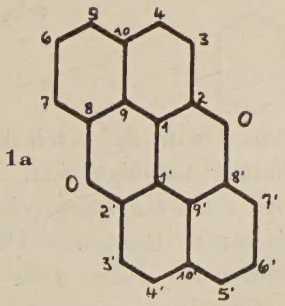
Einleitung.

Das Binaphthylendioxyd wurde zuerst von Bünzly u. Decker[1]) im Jahre 1905 durch Oxydation von Binaphthol mit Ferricyankali erhalten. Nach R. Pummerer, E. Prell u. A. Rieche[2]) gewinnt man es am besten durch Erhitzen des weißen Kupfersalzes des β—Binaphthols auf 290° oder durch Schmelzen von β—Binaphthol mit Kupferoxyd bei Gegenwart von wenig Nitrobenzol. Bei der letzteren Darstellungsmethode kann nach den Angaben der genannten Autoren eine Ausbeute von 75—80% erzielt werden.

R. Pummerer und v. Krüdener[3]) beschreiben zum ersten Male Chinone des Binaphthylendioxyds, die sie durch Oxydation desselben mit Bleidioxyd in organischen Lösungsmitteln erhalten haben. Solche Chinone erhielten auch E. Prell und A. Rieche durch Oxydation des Dioxyds mit Ferriamonsulfat, Chromsäure und Caro'scher Säure. Auf dem Umwege über ein Derivat des Binaphthylendioxyds, einer Benzoxyverbindung, dargestellt durch Umsetzung von Dioxyd mit Benzoylperoxyd, gelangte W. Tuchmann[4]) zu einem Chinon.

Es sei an dieser Stelle eine kurze Betrachtung darüber angestellt, wieviel Chinone des Binaphthylendioxyds konstitutionell möglich sind.

Bei der Betrachtung der heute für das Binaphthylendioxyd geltenden Formel läßt sich erkennen, daß zwei Naphthalinreste in einem Molekül Dioxyd vereinigt sind:

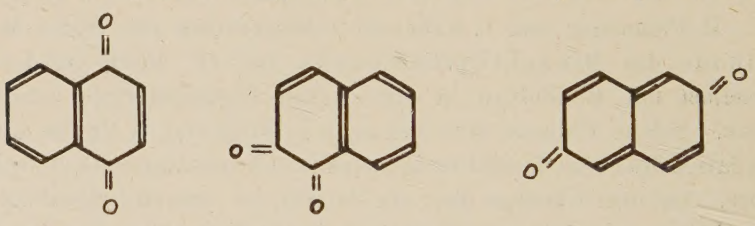


[1]) Ber. 38, S. 3268. [2]) Ber. 59, S. 2159; Patentanmeldung 2. 12. 24.
[3]) v. Krüdener, Diss. Erlangen 1927. [4]) Tuchmann, Diss. Erlangen 1928.

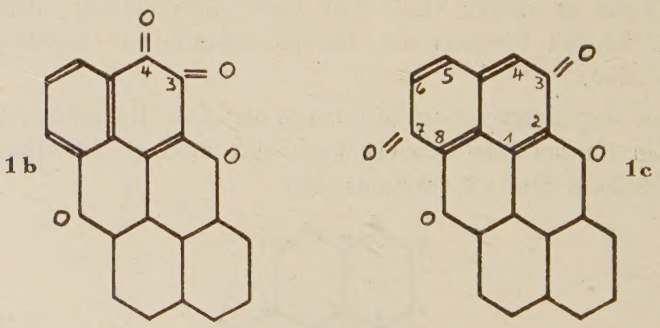
Wir haben daher zwei prinzipiell von einander verschiedene Arten von Chinonen des Binaphthylendioxyds zu unterscheiden, nämlich solche, bei denen die beiden Chinon-Sauerstoffatome in verschiedenen Naphthalinkernen stehen, und solche, bei denen sich die Sauerstoffatome in ein und demselben Naphthalinkern befinden.

Aus der Formel des Dioxyds ist leicht zu ersehen, daß in der ersten Gruppe (die Chinon-Sauerstoffatome in verschiedenen Naphthalinkernen) zwei Chinone denkbar sind, nämlich ein 4-4'- und ein 5-5'-Chinon. (s. Formel 6, S. 9, und Formel 10, S. 11.)

Für die zweite Gruppe (die Chinon-Sauerstoffatome in einem Naphthalinkern) könnte man vielleicht die für das Naphthalin gültigen Anschauungen zugrunde legen. Von diesem sind bisher drei Chinone bekannt: α-Naphthochinon, β-Naphthochinon u. Amphi-Naphthochinon:



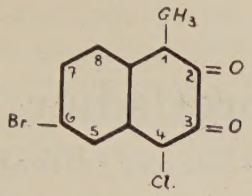
Diese Beziehungen, auf das Binaphthylendioxyd angewandt, lassen die Existenz der beiden folgenden Chinone möglich erscheinen:



wenn man nicht annehmen will, daß auch die 4-6-, bezw. die 6-7-Stellung zur Chinonbildung befähigt sind. Von dem ersten Fall kann abgesehen werden; denn ein entsprechendes Chinon ist in der Naphthalinreihe nicht bekannt. Der zweite Fall ist möglich: K. Fries und J. Empson[1]) konnten im Jahre 1909 durch Umsetzung von 6 - Brom - 4 - Chlor - 1 - Methyl - 2,3 - Dioxydnaphthalin in Chloroform-

[1]) Ber. 42, S. 3375.

lösung mit Jod eine Verbindung erhalten, in der zweifellos das entsprechende Chinon vorliegt:



Die Bildung dieses Chinons war indes mit großen Schwierigkeiten verbunden; ohne die genannten Substituenten fand überhaupt keine Umsetzung statt. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, daß das entsprechende Chinon beim Binaphthylendioxyd gebildet wird, und so soll auch dieser Fall außer acht gelassen werden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß, abgesehen von Oxychinonen, die Existenz von vier Chinonen des Binaphthylendioxyds möglich ist.

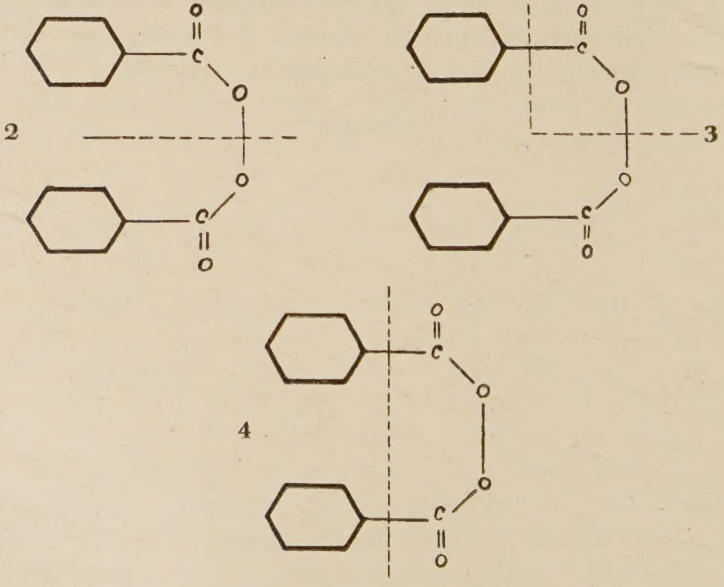
Im Folgenden wird gezeigt werden, daß von den vielen Chinonen, die auf die verschiedenste Weise aus Binaphthylendioxyd erhalten waren, mehrere miteinander identisch sind, und es muß mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß, wenigstens bis jetzt, nur drei Chinone des Binaphthylendioxyds existieren.

Theoretischer Teil.

I. Mono = und Di = bezoxy = Binaphthylendioxyd.

1. Die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Binaphthylendioxyd.

Über die Umsetzung von Benzoylperoxyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen haben vor einigen Jahren Gelissen und Hermans[1]) eine größere Reihe von Arbeiten veröffentlicht. Danach übt das Benzoylperoxyd keine oxydierende Wirkung aus, sondern es findet Substitution statt, und zwar können sowohl phenylierte Produkte als auch Benzoate entstehen. Das führen die holländischen Forscher darauf zurück, daß das Benzoylperoxyd nach drei Richtungen zerfallen kann:

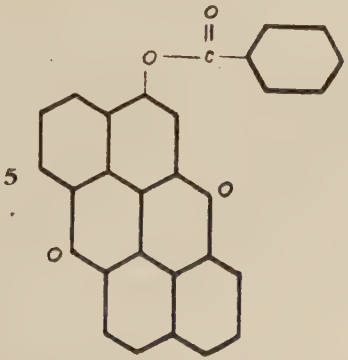


Sie stellten fest, daß die Bildung phenylierter Produkte vor der Benzoatbildung weit begünstigt ist, und bezeichnen erstere als Haupt-, letztere als Nebenreaktion. Einmal haben sie Andeutungen

[1]) Ber. 58, S. 285, 476, 479, 764, 765, 770, 984, 2396. Ber. 59, S. 63, 662.

dafür erhalten, daß sich das Verhältnis zwischen Hauptreaktion und Nebenreaktion verschieben läßt, als sie nämlich die Umsetzung zwischen Benzol und Benzoylperoxyd bei Gegenwart katalytisch wirkender Metallchloride, wie Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, vor sich gehen ließen. Zwar waren die Versuchsresultate wenig übersichtlich, doch ließ sich immerhin feststellen, daß die Ausbeute an Benzoat höher war als ohne Verwendung der genannten Katalysatoren.

A. Rieche hat die Reaktion erstmalig auf das Binaphthylendioxyd angewandt; mit der Aufklärung des dabei erhaltenen Produktes hat sich W. Tuchmann[1]) beschäftigt, welcher fand, daß sich in überraschend hoher Ausbeute Benzoat gebildet hatte. Das Produkt machte zwar keineswegs einen einheitlichen Eindruck, jedoch konnte Tuchmann durch mehrmaliges Umkristallisieren mit Anilin aus dem Rohprodukt einen Körper isolieren, der sich als ein reines Monobenzoat erwies:



Ich konnte zeigen, daß das Rohprodukt in Wirklichkeit ein Benzoatgemisch ist und neben wenig Monobenzoat in der Hauptsache aus Dibenzoat besteht. War es schon auffallend genug, daß die Benzoatbildung so bevorzugt wurde, so war die Bildung eines Dibenzoats von ganz besonderem Interesse; denn Gelissen und Hermans hatten einen analogen Fall niemals beobachtet.

2. Die Zerlegung des Benzoatgemisches.

Die eben erwähnte Reaktion — Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Binaphthylendioxyd — wurde nach den Angaben von A. Rieche (unveröffentlichte Versuche) von mir ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß sich über Nacht aus der Mutterlauge gelbe glänzende Kristalle

[1]) W. Tuchmann, Diss. Erlangen 1928.

ausgeschieden hatten, eine Beobachtung, die bisher bei der Benzoatdarstellung nicht gemacht oder vernachlässigt worden war. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich um nicht umgesetztes Binaphthylendioxyd handelte. Dagegen sprach aber die Tatsache, daß sich der Körper fast ohne Fluorescenz in Benzol und Chlorbenzol löste; auch lag sein Schmelzpunkt — nach dreimaligem Umkristalisieren aus Chlorbenzol — tiefer als der des Binaphthylendioxyds (241°), nämlich bei 237°. Es konnte in dem beobachteten Niederschlag demnach noch ein phenyliertes Binaphthylendioxyd oder ein Benzoat vorliegen. Als letzteres erwies er sich; denn durch Eintragen des in conc. Schwefelsäure gelösten Körpers in Wasser, Extraktion mit Aether und Verdampfen desselben konnte Benzoesäure nachgewiesen werden. Die Tatsache, daß sich aus der Mutterlauge ein Körper ausgeschieden hatte, der entgegen den Eigenschaften des bei der Reaktion unmittelbar anfallenden Produktes in Benzol und Chlorbenzol leicht löslich war und einen Schmelzpunkt hatte, ließ darauf schließen, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlich, sondern ein Gemisch war. Diese Annahme wurde bestätigt; denn durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Chlorbenzol ließ sich das Rohprodukt in einen darin leicht löslichen und einen praktisch unlöslichen Anteil zerlegen. Der leichtlösliche Anteil, der ungefähr 20% des Rohproduktes ausmachte, erwies sich als identisch mit dem aus der Mutterlauge gewonnenen Produkt, und zwar, wie Analyse und Benzoesäurebestimmung ergaben, als ein Monobenzoat, der chlorbenzolunlösliche dagegen als ein Dibenzoat.

Da im Verlauf meiner Untersuchungen das Monobenzoat sehr häufig gebraucht wurde, wurden Versuche angestellt, die Ausbeute an Monobenzoat zu steigern. Es wurde zunächst die angewandte Menge Benzoylperoxyd variiert. Dabei zeigte sich, daß bei Anwendung von weniger Benzoylperoxyd (A. Rieche gibt 1,8 Mol Benzoylperoxyd auf 1 Mol Binaphthylendioxyd an) die Reaktion nur sehr träge verlief, und daß das Reaktionsprodukt erhebliche Mengen von nicht umgesetztem Binaphthylendioxyd enthielt. Wurde mehr Benzoylperoxyd angewandt, etwa 2 bis $2^1/_2$ Mol, so lieferte die Reaktion fast quantitativ Dibenzoat. Die Anwendung eines anderen Suspensionsmittels als Benzol führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultat. Zwar verschiebt sich in Tetrachlorkohlenstoff die Reaktion etwas zu Gunsten des Monobenzoats, jedoch waren die dabei erhaltenen Produkte so verunreinigt, daß weitere Versuche als zwecklos aufgegeben wurden.

3. Monobenzoat.

Das aus dem Benzoat-Gemisch isolierte Monobenbenzoat löst sich in heißem Benzol, besser in Chlorbenzol, aus dem es sich gut umkristallisieren läßt. Die Anwendung höher siedender Lösungsmittel, wie Anilin oder Chinolin, ist unnötig, um so mehr, als dadurch die Gefahr einer Verseifung erhöht wird. Das Monobenzoat löst sich mit kornblumenblauer Farbe ohne Fluorescenz in conc. Schwefelsäure; die dabei im ersten Augenblick auftretende hellgrüne Färbung beruht vermutlich auf der durch die verseifende Wirkung der conc. Schwefelsäure entstandenen Bildung des Monooxykörpers.

Die Bestimmung der Benzoesäure ergab 91 % berechnet für Monobenzoat; die fehlenden 9 % sind nicht auf ein unreines Produkt, sondern auf die Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen.

Die alkalische Verseifung, (methylalkoholisches Kali) führt zum Monooxykörper des Binaphthylendioxyds, bzw. zum Kaliumsalz desselben. Dieses läßt sich durch Behandlung mit Benzoylchlorid in das Monobenzoat zurückverwandeln. Die Umsetzung mit Azetylchlorid führt zum entsprechenden Azetat, das sich wie das Benzoat aus Chlorbenzol umkristallisieren läßt und bei 253° schmilzt. W. Tuchmann, der nicht wußte, daß er in dem Rohbenzoat ein Gemisch zweier Benzoate vor sich hatte, hatte wegen der Unschmelzbarkeit des Rohproduktes angenommen, daß auch das umkristallisierte Produkt keinen Schmelzpunkt habe; jedoch hat sowohl das aus Chlorbenzol als auch das aus Anilin umkristallisierte Monobenzoat einen scharfen Schmelzpunkt von 237°.

4. Dibenzoat.

Der Eintritt einer zweiten Benzoxygruppe hat eine starke Abnahme der Löslichkeit zur Folge. Das Dibenzoat ist selbst in siedendem Chlorbenzol praktisch unlöslich, worauf, wie oben erwähnt, die Trennung des Benzoatgemisches beruht. Als Umkristallisierungsmittel eignet sich am besten Trichlorbenzol.

Das Dibenzoat löst sich in conc. Schwefelsäure mit violett-roter Farbe und roter Fluorescenz. Auch hierbei tritt im ersten Augenblick Grün-Färbung auf, die auf der vorübergehenden Bildung des Dioxykörpers beruhen muß. Die Bestimmung der Benzoesäure ergab 87,5 % berechnet für Dibenzoat. Wenn auch dieses Resultat keineswegs sehr befriedigend ist, so läßt es doch immerhin deutlich die Anwesenheit zweier Benzoxygruppen erkennen. Das Dibenzoat

läßt sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, auf dem Umwege über das aus dem Dibenzoat entstandene Chinon, bezw. über die Leukoverbindung desselben regenerieren.

II. Das saure Verseifungsprodukt

1. des Dibenzoats.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei der alkalischen Verseifung von Mono- und Dibenzoat äußerst luftempfindliche Körper entstehen: die Mono- und Dioxyverbindung des Binaphthylendioxyds. Auch der sauren Verseifung wurde Erwähnung getan. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Daß aus Monobenzoat durch Verseifung mit conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Luft ein vollständig verküpbarer Stoff entsteht, ist schon von W. Tuchmann angedeutet worden. Bevor auf diesen Körper, über den auch im Laufe meiner Untersuchungen keine völlige Klarheit geschaffen werden konnte, eingegangen wird, soll zunächst das saure Verseifungsprodukt des Dibenzoats besprochen werden.

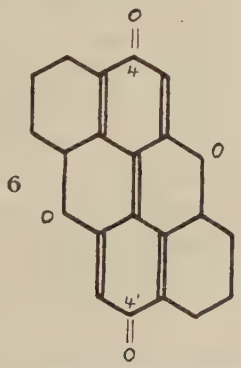
Löst man das Dibenzoat in conc. Schwefelsäure von etwa 100°, und gießt die schwefelsaure Lösung in Wasser, so entsteht ein bräunlicher Niederschlag. Dieser stellt nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen einen rotbraunen Körper dar, der sich vollständig verküpen läßt, mit rotbrauner Farbe auf Wolle und Baumwolle zieht und demnach als ein Chinon, und zwar ein Chinon des Binaphthylendioxyds angesprochen werden muß. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; conc. Schwefelsäure löst rotviolett mit stark roter Fluorescenz. Seine mit Benzoylchlorid versetzte Küpe liefert Dibenzoat zurück. Durch Sublimation im Vakuum konnte das Chinon, und damit überhaupt zum ersten Male ein Chinon des Binaphthylendioxyds kristallisiert erhalten werden.

Zwei Chinone des Binaphthylendioxyds beschreiben R. Pummerer und v. Krüdener[1]), die sie durch direkte Oxydation desselben mit Bleidioxyd erhalten haben. Das eine von ihnen, von den genannten Autoren aus später zu erörternden Gründen als 4-4'-Chinon bezeichnet, weist schon äußerlich große Aehnlichkeit mit dem aus Dibenzoat entstandenen Chinon auf. Da auch das Verhalten organischen Solventien und conc. Schwefelsäure gegenüber beiden gemeinsam

[1]) v. Krüdener, Diss. Erlangen. 1927.

war, konnten die Chinone miteinander identisch sein. Zur Klärung dieser Frage schien ein Vergleich der azetylierten Hydrochinone sehr geeignet. Das Dibenzoatchinon wurde deshalb in Pyridin mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, und mit Essigsäureanhydrid azetyliert. Das so erhaltene, in prachtvollen hellgelben Nadeln kristallisierende Produkt war unter dem Mikroskop wie in seinen Löslichkeitseigenschaften von dem Diazetat des Leuko-4-4'-Chinons nicht zu unterscheiden. So trat z. B. mit conc. Schwefelsäure bei beiden Azetylderivaten im ersten Augenblick eine hellgrüne Färbung auf, und nach kurzer Zeit entstand eine tiefrotviolette Lösung. Es kann daher als sicher gelten, daß die beiden Azetylderivate und somit auch die ihnen zugrunde liegenden Chinone identisch sind.

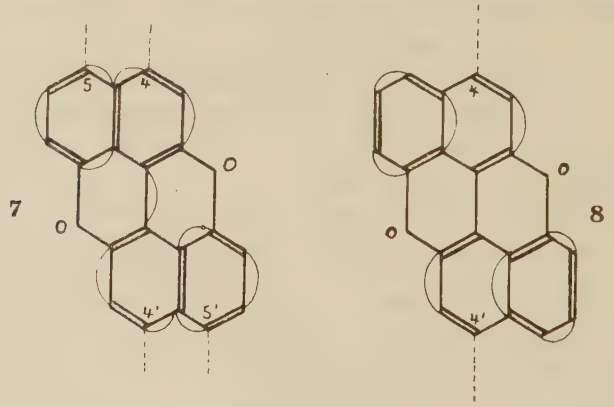
Wie schon R. Pummerer und v. Krüdener vermutet haben, wird dem durch Oxydation von Binaphthylendioxyd mit Bleidioxyd erhaltenen „braunen" Chinon mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel eines 4-4'-Chinons zukommen:



Diese Formulierung gilt somit auch für das aus Dibenzoat erhaltene Chinon. Aus der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen ergibt sich zwanglos, daß im Binaphthylendioxyd die 4-4'- und die 5-5'- Stellungen die reaktionsfähigsten sein müssen; denn man kann wohl mit Recht die für das Naphthalin gültigen Anschauungen auf das Dioxyd übertragen (s. Formel 7 und 8 auf S. 10).

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß, besonders von Oxydationsmitteln, die 4-4'-Stellung leichter angegriffen wird als die 5-5'-Stellung. Dies ist nicht ohne weiteres aus der Formel 7 abzuleiten, wenn man nicht annehmen will, daß die 4-4'-Stellungen über besonders große, durch die Nebenvalenzen der p-Diphenylbindung unvollständig abgesättigte Valenzbeträge verfügen.

Es ist nicht zu leugnen, daß die zuerst von Bünzly und Decker[1]) aufgestellte Formel des Binaphthylendioxyds nicht alle Eigenschaften der Verbindung voll befriedigend erklärt und wohl mit einem gewissen Recht im Beilstein[2]) mit einem Fragezeichen



versehen ist. So ist z. B. die auffallend starke Fluorescenz und die Farbe des Dioxyds nach der Formel 7 schwer zu erklären. Es ist wohl bekannt, daß auch das Naphthalin Fluorescenz zeigt; aber diese liegt im ultravioletten Gebiet und tritt für unser Auge nicht in Erscheinung. Als „fluorophore" Gruppe, welche die Fluorescenz des Naphthalins aus dem Ultraviolett bis in den grünen Teil des sichtbaren Spektrums verschiebt, muß man wohl im Dioxyd die darin enthaltenen Pyronsysteme betrachten, die zwischen die dichten Atomkomplexe von zwei Naphthalinkernen eingebettet sind.

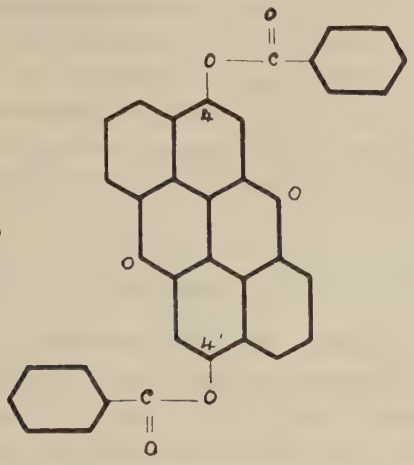
Eine Dioxydformel, die der Anwesenheit von zwei Pyronkernen im Molekül gerecht werden will, müßte aber eigentlich die in dem Formelbild Nr. 8 wiedergegebene Konstitution haben, die wenigstens als Phase der Formel 7 auftretend gedacht werden könnte. Dadurch würden vielleicht die Fluorescenzerscheinungen besser erklärt, andererseits aber auch die Bildung von Oxoniumsalzen, einer besonders hervorstechenden Eigenschaft des Pyrons, die sich auch beim Binaphthylendioxyd findet. Die Formulierung Nr. 8 macht eine besondere Reaktionsfähigkeit der 4-4'-Stellung wahrscheinlich, wobei natürlich die Absättigung der Nebenvalenzen untereinander auch in anderer Weise gedacht werden kann.

Eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der 4-4'-Stellung scheint, wie bereits erwähnt, tatsächlich vorzuliegen. So entsteht bei der

[1]) Ber. 38, 3268. [2]) Beilstein, Band VI, S. 1052.

Oxydation von Binaphthylendioxyd mit den verschiedenen Oxydationsmitteln wie Bleidioxyd, Ferriamonsulfat, Caro'scher Säure in der Hauptsache immer ein und dasselbe Chinon, das mit dem von R. Pummerer und v. Krüdener als 4-4'-Chinon bezeichneten identisch ist. Dieselbe Stellung müssen auch bei der Bildung des Dibenzoats aus Binaphthylendioxyd und Benzoylperoxyd die beiden Benzoxygruppen einnehmen, da ja das daraus erhaltene Chinon ebenfalls mit den oben genannten Chinonen identisch ist:

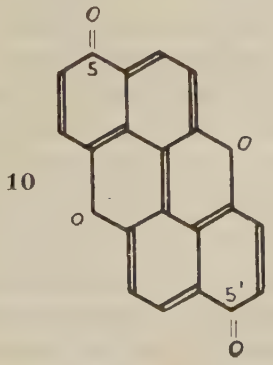
9



Es ist also durchaus möglich, daß das Binaphthylendioxydmolekül in zwei Phasen reagieren kann, wie sie durch die Formeln 7 und 8 zum Ausdruck gebracht werden.

Natürlich sind auch andere als die 4-4'-Stellungen im Dioxyd zu Reaktionen befähigt; so erklärt sich die Bildung des von R. Pummerer und v. Krüdener dargestellten rotvioletten Chinons, für das die genannten Autoren die Konstitution eines 5-5'-Chinons vermuten:

10



Dieses Chinon weicht in seinen Eigenschaften wesentlich vom 4-4'-Chinon ab. Es ist bedeutend leichter löslich, so z. B. schon in kaltem Chloroform; seine Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure ist blau ohne Fluorescenz. Es ist bis jetzt nicht kristallisiert erhalten worden und hat ebenfalls keinen Schmelzpunkt. Bei dem Versuch, es durch Vakuumsublimation in kristallisiertem Zustande zu erhalten, entsprechend dem 4-4'-Chinon, wurde das rotviolette Chinon zerstört. Es läßt sich zum Unterschied vom 4-4'-Chinon auch nicht durch kochende Salpetersäure nitrieren, sondern wird dabei zersetzt. In dieser geringen Beständigkeit ist vielleicht ein Beweis dafür zu erblicken, daß die Konstitution eines 5-5'-Chinons wahrscheinlich ist; denn in der durch diese Formulierung geforderten Anwesenheit von vier orthochinoiden Kernen (siehe Formel 10) läge eine plausible Erklärung für die leichte Zersetzlichkeit des genannten Chinons.

Das saure Verseifungsprodukt

2. des Monobenzoats.

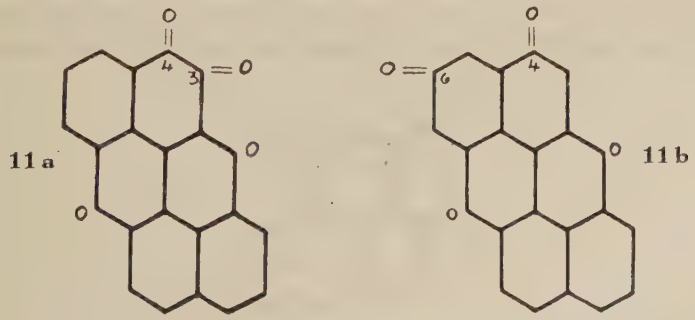
Schwieriger gestalten sich die Verhältnisse bei dem aus Monobenzoat entstandenen Chinon. Es steht in seinen Eigenschaften zwischen dem 4-4'- und dem 5-5'-Chinon. In siedendem Pyridin und Eisessig löst es sich nach längerer Zeit schließlich vollständig auf; seine Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure ist blau wie beim 5-5'-Chinon, doch zeigt es dieselbe Fluorescenz wie das 4-4'-Chinon, wenn auch schwächer. Da das aus Monobenzoat entstandene Chinon nicht in 4-4'- und 5-5'-Chinon zerlegt werden konnte, muß angenommen werden, daß es ein selbständiges Chinon ist. Schwierigkeiten bereiteten die Analysen, die trotz sorgfältiger Reinigung des Chinons (Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Petroläther) immer zu wenig Kohlenstoff ergaben. Die Resultate ließen ein Monooxychinon vermuten, dagegen sprach jedoch die Unlöslichkeit in Alkali; auch ließ sich das Chinon nicht azetylieren. Aus der Bildung eines Diazetylderivates bei der Azetylierung der Leukoverbindung, das kristallisiert war und auch durch Analyse sichergestellt wurde, geht einwandfrei hervor, daß kein Oxychinon vorliegen kann, da sich sonst eine Triazetylverbindung hätte bilden müssen.

Das Leuko-Diazetat des Monobenzoatchinons ist in Chlorbenzol wesentlich leichter löslich als das des 4-4'-Chinons. Die Kristallformen der beiden Diazetate (im experimentellen Teil näher be-

schrieben) sind so grundverschieden, daß eine Identität ausgeschlossen ist.

Angenommen, wir hätten es beim Monobenzoatchinon mit einem selbständigen Chinon zu tun, welche Konstitution käme dann dafür in Frage, und an welcher Stelle sitzt die Benzoxygruppe in dem diesem Chinon zugrunde liegenden Monobenzoat?

Hierüber gibt ein Benzoxylierungsversuch des Monobenzoats mit Benzoylperoxyd Aufschluß: Bei der Benzoxylierung von Monobenzoat entsteht reines Dibenzoat. Da beim Dibenzoat die beiden Benzoxygruppen in 4-4'-Stellung stehen (siehe Formel 9), so muß nach dem eben Gesagten die Benzoxygruppe im Monobenzoat eine dieser beiden Stellen einnehmen. Damit ist aber in dem aus Monobenzoat entstandenen Chinon die Stellung eines Chinonsauerstoffatoms bereits festgelegt, und es ist wahrscheinlich, besonders unter Beibehaltung des in Formel 8 zum Ausdruck gebrachten Zustandes des Binaphthylendioxyds, daß das zweite Chinonsauerstoffatom in die benachbarte 3-Stellung geht:



Da bei dem Monobenzoatchinon sich beide Chinonsauerstoffatome in einem Naphthalinkern befinden, wäre auch noch ein 4-6-Chinon denkbar (siehe Formel 11b). Da jedoch ein solches Chinon beim Naphthalin bis jetzt nicht bekannt ist, so muß seine Entstehung beim Binaphthylendioxyd als unwahrscheinlich gelten.

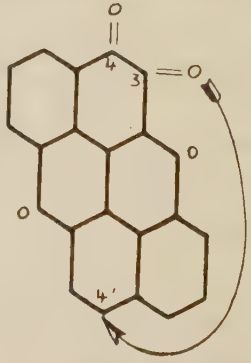
Das in Formel 11a wiedergegebene Chinon ist ein Orthochinon, das sich als solches eigentlich mit Orthophenylendiamin kondensieren müßte. Diese Umsetzung gelang zwar nicht, doch ist hierin wohl kein sicherer Beweis dafür zu erblicken, daß wir es nicht mit einem Orthochinon zu tun haben; denn es sind aus der Literatur

manche Fälle bekannt, bei denen die Umsetzung zwischen Orthophenylendiamin und Orthochinon nur äußerst schwer eintritt.

Einen auffallenden Befund ergab die Vakuumsublimation des Monobenzoatchinons: das Chinon ließ sich vollständig sublimieren: die so erhaltenen Kristalle waren unter dem Mikroskop nicht von denen des 4-4'-Chinons zu unterscheiden. Auch die Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure war rotviolett mit roter Fluorescenz wie beim 4-4'-Chinon, sodaß angenommen werden mußte, daß eine Umlagerung stattgefunden hatte. Es war natürlich auch möglich, daß das 4-4'-Chinon ein Derivat des Bis-Binaphthylendioxyds war, und daß sich zwei Moleküle Monobenzoatchinon bei der Vakuumsublimation unter Wasserstoffaustritt vereinigt hatten. Eine Mikromolekulargewichtsbestimmung vom Leukodiazetat des 4-4'-Chinons, ausgeführt nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem Mikromolekulargewichtsbestimmungsapparat von A. Rieche[1]), ergab jedoch einwandfrei, daß das 4-4'-Chinon monomolekular ist.

Das Verhalten des Monobenzoatchinons beim Sublimieren kann vielleicht durch die Annahme einer Umlagerung verständlich werden, wie sie in Formel 12 zum Ausdruck kommt, indem also das in 3-Stellung befindliche Sauerstoffatom in die 4'-Stellung wandert:

12



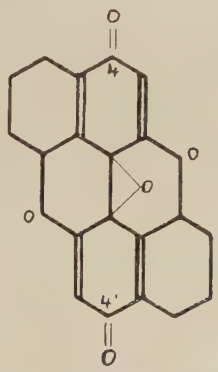
Die Annahme einer Umlagerung fand eine Stütze in einer Beobachtung, die erst am Schlusse meiner Untersuchungen gemacht wurde und daher vielleicht noch weiter zu verfolgen ist: das Leukodiazetat des Monobenzoatchinons löste sich in conc. Schwefelsäure unter genau denselben Erscheinungen und mit derselben rotvioletten Farbe wie das Leukodiazetat des 4-4'-Chinons. Das aus der schwefelsauren Lösung mit Wasser ausgefällte Chinon glich in seinen

[1]) Ber. 59, 2181.

Eigenschaften — Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Verhalten gegenüber conc. Schwefelsäure — dem 4-4'-Chinon. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß das Leukodiazetat des Monobenzoatchinons unter der Wirkung der conc. Schwefelsäure eine Umlagerung zum 4-4'-Leukodiazetat erfahren hatte. Dieselbe Umlagerung, die beim Monobenzoatchinon durch die Vakuumsublimation hervorgerufen zu werden scheint, erfährt demnach scheinbar das dem Chinon entsprechende Leukodiazetat durch die Wirkung der conc. Schwefelsäure. Der Endeffekt ist in beiden Fällen derselbe: das Aufsuchen der bevorzugten 4-4'-Stellung.

Die etwas vage Annahme der Wanderung des einen Chinonsauerstoffatomes von der 3-Stellung in die 4'-Stellung kann ververmieden werden, wenn man sich vorstellt, daß dort, wo die beiden Naphthalinkerne zusammentreten, noch ein Sauerstoffatom sitzt entsprechend der Formel Nr. 13.:

13



Daß dieses Sauerstoffatom bei der Vakuumsublimation herausgeht, und so 4-4'-Chinon entsteht, ist sehr einleuchtend. Auch wären mit dieser Formulierung die Analysenresultate des Monobenzoatchinons sehr gut vereinbar.

Schließlich sei die Möglichkeit offengelassen, daß in dem aus Monobenzoat entstandenen Chinon ein verunreinigtes 4-4'-Chinon vorliegt. Die stark erhöhte Löslichkeit des Monobenzoatchinons gegenüber dem reinen 4-4'-Chinon und die andersartige Kristallform des zugehörigen Leukodiazetats könnten als durch Verunreinigung des 4-4'-Chinons hervorgerufen erklärt werden.

Erwähnt sei noch, daß bei der Oxydation von Binaphthylendioxyd mit Chromsäure ein Oxychinon entsteht. Dabei kann auch 4-4'-Chinon entstehen. Wenn aber ein Ueberschuß an Chromsäure

angewandt wurde und die Temperatur über 50° gehalten wurde, so entstand ein alkalilösliches Chinon; dieses war nicht einheitlich und konnte durch Aethylalkohol in einen darin löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt werden. Es wäre denkbar, daß in dem alkohollöslichen Teil ein Di- und in dem unlöslichen ein Mono-Oxychinon des Binaphthylendioxyds vorliegt.

Experimenteller Teil.

I. Mono- u. Di- benzoxy- Binaphthylendioxyd.

1. Darstellung von Rohbenzoat.

28 g Binaphthylendioxyd wurden in 500 ccm Benzol auf 50° erwärmt und dann 45 g Benzoylperoxyd auf einmal eingetragen. Nachdem die Temperatur durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf ca. 60° gesteigert war, setzte die Reaktion mit sehr großer Heftigkeit ein, sodaß das siedende Benzol den Dimrothkühler fast füllte. Es schied sich ein gelbgrüner Körper aus, während die Mutterlauge eine rotbraune Farbe annahm. Nach einer halben Stunde wurde abgesaugt; das erhaltene Produkt sah nach dem Waschen mit Benzol und Aether gelbgrün aus. Ausbeute 22 g, das sind

55% berechnet für Monobenzoat;
42,5% „ „ Dibenzoat.

2. Monobenzoat aus der Mutterlauge.

Nach mehrstündigem Stehen schied sich aus der Mutterlauge das Monobenzoat ab, etwas dunkler gefärbt als das Rohbenzoat. Es wurde abgesaugt, mit Benzol und Aether gewaschen und getrocknet. Es schmolz roh bei 233°, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol bei 237°.

Zur Bestimmung der Benzoesäure wurden 1,9850 g des aus der Mutterlauge isolierten Körpers in 10 ccm conc. Schwefelsäure von 85° gelöst und einige Minuten geschüttelt, wobei starker Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Die blaue Lösung wurde noch warm unter Schütteln in 50 ccm Wasser eingetragen. Nach Hinzufügen von weiteren 40 ccm Wasser wurde noch heiß von dem entstandenen braunen Niederschlag (Chinon) abgesaugt und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. Das Filtrat wurde fünfmal mit Aether ausgeschüttelt, der Niederschlag fünfmal mit Aether extrahiert; die vereinigten ätherischen Auszüge wurden 12 Stunden über geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Benzoesäure wurde in heißem Wasser gelöst und heiß mit n/10 Natronlauge und Phenolphtalein titriert.

1,9850 g Sbst.: 44,3 ccm n/10 Natronlauge = 0,1770 g Na OH.
Ber.: 0,1972 g Na OH.

d. i. 89,5% der für Monobenzoat berechneten Benzoesäure.

Analyse:

4,325 mg Sbst.:	12,690 mg CO_2;	1,585 mg H_2O
C_{27} H_{14} O_4	Ber. C 80,6	H 3,5%
	Gef. C 80,1	H 4,1%

3. Zerlegung des Benzoatgemisches.

30 g Rohbenzoat wurden mit der etwa 10fachen Gewichtsmenge Chlorbenzol einige Minuten zum Sieden erhitzt. Es wurde noch heiß filtriert und die Operation, d. h. das Auskochen mit Chlorbenzol, noch viermal wiederholt. Schließlich wurde, um ganz sicher zu gehen, daß keine Spuren von leichtlöslichen Anteilen mehr im Rückstand vorhanden waren, derselbe im Soxhlet noch einige Stunden extrahiert.

Der aus den vereinigten Filtraten auskristallisierte Niederschlag (Monobenzoat) wog nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen 4,5 g; der in der Soxhlethülse verbliebene Anteil (Dibenzoat) wog 22 g.

a) Reinigung des Monobenzoats.

Das Monobenzoat, das roh bei 233°—234° schmolz, wurde dreimal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 237°.

Benzoesäurebestimmung des reinen Monobenzoats.

1,5776 g Sbst.: 35,5 ccm n/10 Natronlauge = 0,1425 g Na OH.
Ber.: 0,1570 g Na OH

d. i. 91% der für Monobenzoat berechneten Benzoesäure.

Analyse:

0,1250 g Sbst.:	0,3704 g CO_2;	0,0481 g H_2O
C_{27} H_{14} O_4	Ber. C 80,60;	H 3,48%
	Gef. C 80,77;	H 3,74%

b) Reinigung des Dibenzoats.

Das Dibenzoat, aus Rohbenzoat durch dreimaliges Auskochen mit Chlorbenzol gewonnen, wurde aus sorgfältig getrocknetem und

frisch destilliertem Chinolin umkristallisiert und nach dem Trocknen bei 170° im Vakuum zur Analyse gebracht:

0,1197 g Sbst.:	0,3335 g CO_2;	0,0400 g H_2O
$C_{34}\ H_{18}\ O_6$	Ber. C 78,15;	H 3,45%
	Gef. C 76,0;	H 3,73%

Der viel zu niedrige Kohlenstoffwert ist darauf zurückzuführen, daß das Dibenzoat, selbst im feuchten Sauerstoffstrom, sehr schwer verbrennlich ist.

Bessere Resultate lieferten die im Platinschiffchen vorgenommenen Mikroanalysen:

7,754 mg Sbst.:	21,959 mg CO_2;	2,571 mg H_2O
4,793 mg Sbst.:	13,720 mg CO_2;	1,815 mg H_2O
$C_{34}\ H_{18}\ O_6$	Ber. C 78,15;	3,45% H
	Gef. C 77,26;	3,71% H
	„ C 78,09;	4,23% H

Besser als Chinolin eignete sich Trichlorbenzol als Umkristallisierungsmittel. Aus diesem Lösungsmittel kommt das Dibenzoat in gelben, teils sechseckigen, teils parallelogrammförmigen dünnen Blättchen, die doppelbrechend sind, wieder heraus. Ein dreimal aus Trichlorbenzol umkristallisiertes Dibenzoat ergab folgende Analysen:

4,297 mg Sbst.:	12,191 mg CO_2;	1,393 mg H_2O
0,1055 g Sbst.:	0,3003 g CO_2;	0,0332 g H_2O
$C_{34}\ H_{18}\ O_6$	Ber. C 78,15;	H 3,45%
	Gef. C 77,40;	H 3,62%
	„ C 77,95;	H 3,53%

Benzoesäurebestimmung des reinen Dibenzoats.
1,1940 g Sbst.: 39,95 ccm n/10 Natronlauge = 0,1595 g Na OH
Ber.: 0,1830 g Na OH.
d. i. 87,5% der für Dibenzoat berechneten Benzoesäure.

4. Dibenzoat durch Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Monobenzoat.

0,7 g Monobenzoat (1 Mol) wurden in Benzol suspendiert, die Suspension auf 50° erwärmt und 0,63 g Benzoylperoxyd (1,5 Mol) eingetragen. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaktion wurde noch $^1/_2$ Stunde erwärmt und der Niederschlag nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 0,6 g.

Das Produkt war reines Dibenzoat (Unlöslichkeit in Chlorbenzol und mikroskopischer Befund).

5. Alkalische Verseifung des Monobenzoats.

1 g Monobenzoat wurde mit 25 ccm methylalkoholischer Kalilauge (hergestellt durch Kochen von 300 g Aetzkali in 800 g Methylalkohol) unter Durchleiten von Stickstoff 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich das K-Salz des Monooxybinaphthylendioxyds aus. Dann wurde soviel heißes Wasser hinzugegeben, bis alles Kaliumsalz gelöst war, und schnell unter Stickstoff durch ein Glasfilter filtriert, um eventuell noch unverseiftes Benzoat zurückzuhalten. Im Filtrat schied sich beim Erkalten das K-Salz in wunderschönen grünglänzenden Kristallen ab.

Diese alkalische Suspension wurde mit einigen Tropfen Benzoylchlorid geschüttelt; es entstand ein dicker hellgelber Niederschlag, der, abfiltriert, gewaschen und getrocknet, dieselben Lösungserscheinungen wie das Monobenzoat zeigte. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 237°.

II. Die sauren Verseifungsprodukte der Benzoate.

1. Chinon aus Dibenzoat.

a) Darstellung des Chinons.

10 g Dibenzoat wurden in 75 ccm conc. Schwefelsäure von 100° gelöst und einige Minuten geschüttelt, wobei starke SO_2-Entwicklung auftrat. Die rotviolette Lösung wurde noch warm in 200 ccm Wasser eingetragen (Schütteln!). Hierdurch wurde das rotbraune Chinon in leicht filtrierbarer Form erhalten. Es wurde nun heiß abgesaugt, nachdem noch 150 ccm Wasser hinzugefügt waren, um die Abscheidung von Benzoesäure auf dem Filter zu verhindern. Der Niederschlag wurde mit viel heißem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und nach dem Trocknen mit Aether extrahiert, um die letzten Reste von Benzoesäure zu entfernen.

Das so erhaltene rotbraune, amorphe Chinon wurde bei 12 mm Druck und 320° C (Metallbad) sublimiert. Die äußerst einfache Versuchsanordnung bestand aus einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, das die Substanz enthielt. Im Inneren dieses Röhrchens befand sich ein zweites, beiderseitig

offenes, das eben gerade in das äußere hineinpaßte, und aus dem das wohlkristallisierte Sublimat bequem entfernt werden konnte. Das Chinon ließ sich ohne Rückstand sublimieren; es bildet derbe, langgestreckte rotbraune Prismen, die schräg auslöschen.

Analyse des kristallisierten Chinons.

0,1236 g Sbst.:	0,3396 g CO_2;	0,0288 g H_2O
$C_{20}H_8O_4$	Ber. C 76,90;	H 2,56%
	Gef. C 76,72;	H 2,66%

b) Azetylierung des Hydrochinons.

2 g Chinon aus Dibenzoat wurden in 10 ccm Pyridin und 20 ccm Eisessig mit 5 g Zinkstaub auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit trat Grünfärbung auf. Nach Zusatz von 25 ccm Essigsäureanhydrid und weiteren 10 ccm Pyridin wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und filtriert. Nach dem Erkalten schied sich aus der gelben Lösung das Diazetylderivat in leuchtend gelben glänzenden Kristallen aus: lange, doppelbrechende Nadeln, die schräg auslöschen.

Das Azetat löste sich unter stark grüner Fluorescenz in heißem Chlorbenzol.

c) Verseifung des Azetylderivats.

Das Azetylderivat wurde in conc. Schwefelsäure gelöst; es entstand — unter vorübergehender Grünfärbung — eine rotviolette Lösung, aus der beim Eintragen in Wasser das Dibenzoatchinon wieder ausfiel.

Analyse des Diazetylderivats:

0,1450 g Sbst.:	0,3854 g CO_2;	0,0479 g H_2O
$C_{24}H_{14}O_6$	Ber. C 72,36;	H 3,52%
	Gef. C 72,51;	H 3,70%

d) Molekulargewichtsbestimmung des Azetylderivats.

4,424 g Chlorbenzol (K = 4370)
13 mg Substanz
$\triangle_t = 0{,}033^0$
Molekulargewicht gef. 390
„ (monomol.) ber. 398

e) Methylierungsversuch des Leuko-4-4'-Chinons.

2 g Chinon wurden in 150 ccm n-Kalilauge bei Siedetemperatur unter dauerndem Durchleiten von sorgfältig von Sauerstoff befreitem Stickstoff mit 3 g Natriumhydrosulfit verküpt. Dann wurde, immer

unter Stickstoff, erkalten gelassen und bei 0° unter fortwährendem kräftigen Schütteln tropfenweise Dimethysulfat zugegeben. Allmählich trat ein gelber Niederschlag auf. Nach ca. einer Stunde wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und unter Stickstoff filtriert. Der Niederschlag war äußerst luftempfindlich; zum Auswaschen desselben konnte nur gründlich ausgekochtes Wasser verwandt werden, da die im Wasser gelöste Luft genügte, um den gelben Niederschlag braun zu färben. Zum Schluß wurde mit Alkohol gewaschen. Der annähernd trockene Niederschlag wurde an der Luft augenblicklich rotbraun (Chinon). Methylierung hatte nicht stattgefunden, sondern der während des Versuches aufgetretene gelbe Niederschlag war das K-Salz der Leukoverbindung. Der Versuch wurde noch einmal bei Zimmertemperatur und einmal bei Siedetemperatur wiederholt. In beiden Fällen hatte sich keine Methoxyverbindung, sondern immer nur wieder das K-Salz der Leukoverbindung gebildet.

Das Leuko-4-4'-Chinon läßt sich demnach anscheinend nicht in wässeriger Lösung mit Dimethylsulfat methylieren.

f) Benzoylierung des Leuko-4-4'-Chinons.
(Regeneration d. Dibenzoats).

2 g Chinon wurden, wie bei der Methylierung beschrieben, unter Durchleiten von Stickstoff verküpt und in die Küpe bei Zimmertemperatur das fünffache der berechneten Menge Benzoylchlorid portionsweise eingetragen. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann unter Stickstoff filtriert. Um die reichlich vorhandene Leukoverbindung zu entfernen, wurde der Niederschlag zunächst mit heißer hydrosulfithaltiger Sodalösung gewaschen, wobei die Hauptmenge des Niederschlags in Lösung ging. Dann wurde mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol und Aether gewaschen, bis der Niederschlag trocken war.

Das so erhaltene Produkt sah etwas dunkler aus als Dibenzoat, zeigte aber unter dem Mikroskop die für das Dibenzoat charakteristischen, teils sechseckigen, teils parallelogrammförmigen dünnen Blättchen.

Analyse des zweimal aus Trichlorbenzol umkristallisierten, bei 170° im Vakuum getrockneten Produktes:

0,1212 g Sbst.: $C_{34}H_{18}O_6$ — 0,3418 g CO_2; Ber. C 78,15; Gef. C 76,93; — 0,0391 g H_2O H 3,45%; H 3,61%

Da vermutet wurde, daß der zu niedrige Kohlenstoffwert auf als Verunreinigung vorhandenes Chinon zurückzuführen war, wurde der Körper nochmals mit heißer hydrosulfithaltiger Sodalösung behandelt.

Das Analysenresultat nach nochmaligem Umkristallisieren aus Trichlorbenzol war folgendes:

0,1452 g Sbst.:	0,4125 g CO_2;	0,0466 g H_2O
$C_{34} H_{18} O_6$	Ber. C 78,15;	H 3,45%
	Gef. C 77,50;	H 3,59%

Da der Kohlenstoffwert auch jetzt noch zu niedrig lag, muß angenommen werden, daß das Chinon von dem Dibenzoat so fest eingeschlossen wird, daß es sich weder durch Verküpen noch durch Umkristallisieren entfernen läßt.

2. Chinon aus Monobenzoat.

a) Darstellung des Chinons.

8 g Monobenzoat wurden in 50 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und einige Minuten geschüttelt. Da die Lösung und Verseifung beim Monobenzoat leichter vor sich geht als beim Dibenzoat, brauchte die Temperatur der Schwefelsäure nur 85° zu betragen. Die blaue Lösung wurde noch warm in 130 ccm Wasser eingetragen und nach Hinzugabe von weiteren 100 ccm Wasser abgesaugt. Der Niederschlag wurde, wie beim Dibenzoatchinon beschrieben, gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung der Sulfosäure wurde das Chinon im Soxhlet mit Wasser extrahiert, bis die anfangs rote Extraktionsflüssigkeit farblos war.

Analysen des im Vakuum bei 170° getrockneten Monobenzoatchinons:

0,1514 g Sbst.:	0,4071 g CO_2;	0,0396 g H_2O
0,1335 g Sbst.:	0,3614 g CO_2;	0,0358 g H_2O
$C_{20} H_8 O_4$	Ber. C 76,90;	H 2,56%
	Gef. C 73,36;	H 2,92%
	Gef. C 73,80;	H 3,00%

Zwecks weiterer Reinigung wurde das Chinon in Pyridin gelöst und mit Petroläther wieder gefällt.

Analyse:

0,1142 g Sbst.:	0,3087 g CO_2;	0,0301 g H_2O
$C_{20} H_8 O_4$	Ber. C 76,90;	H 2,56%
	Gef. C 73,74;	H 2,95%

Die Verbrennung hinterließ einen Rückstand (Fe), der 1,6 mg wog.

Analyse des nochmals in Pyridin gelösten und mit Petroläther gefällten Chinons:

0,1194 g Sbst.:	0,3222 g CO_2;	0,0310 g H_2O
$C_{20} H_8 O_4$	Ber. C 76,90;	H 2,56%
	Gef. C 73,62;	H 2,91%

Unverbrannter Rückstand: 1,7 mg. Nach Umrechnung von $Fe_2 O_3$ auf Fe ergab sich für die beiden letzten Analysen ein Kohlenstoffwert von 74,10% bzw. von 74,00%.

Die Eigenschaften des aus Monobenzoat entstandenen Chinons sind im theoretischen Teil (S. 12) näher beschrieben. Beim Umküpen — Reduktion mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge und Einleiten von Luft in die entstandene hellgelbe Küpe — erlitt das Chinon keinerlei Veränderung. Die Sublimation im Vakuum wurde unter den beim 4-4'-Chinon beschriebenen Bedingungen (S. 20) ausgeführt. Das Chinon sublimierte vollständig; die dabei erhaltenen Kristalle waren lange rotbraune Prismen (wie die Kristalle des 4-4'-Chinons). Das kristallisierte Chinon war in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; die Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure war rotviolett mit roter Fluorescenz. Während das amorphe Chinon aus seiner Küpe mit schön brauner Farbe auf Baumwolle zog, zeigte das kristallisierte Chinon die rötlich-braune Ausfärbung des 4-4'-Chinons.

b) Die Azetylierung des Hydrochinons.

0,8 g feinst pulverisiertes Monobenzoatchinon wurde in 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt und 1 g Zinkstaub hinzugefügt. Es trat allmählich Grünfärbung auf. Nach Hinzugabe von einem weiteren Gramm Zinkstaub wurde noch eine halbe Stunde erwärmt. Schließlich wurden 7 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm Pyridin zugegeben, zum Sieden erhitzt und vom Rückstand abfiltriert. Das Filtrat lieferte so wenig Azetylderivat, daß es unberücksichtigt blieb.

Der ungelöste Rückstand samt Filter wurde einmal mit 10 ccm Chlorbenzol und dann noch einmal mit 5 ccm Chlorbenzol ausgekocht. Nach dem Erkalten der vereinigten Chlorbenzollösungen wurde abgesaugt, mit wenig Chlorbenzol und schließlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Erhalten: 0,2 g Diazetylderivat; nach nochmaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol: 0,15 g.

Das Diazetylderivat des Monobenzoatchinons, das in heißem Chlorbenzol, auch schon in kaltem Pyridin, spielend leicht löslich ist, bildet gelbe teils rechtwinklige, teils parallelogrammförmige Tafeln, die nicht doppelbrechend sind. Das Azetat zeigt in Chlorbenzol grüne Fluorescenz.

Analyse:

5,082 mg Sbst.:	12,338 mg CO_2;	1,574 mg H_2O
$C_{24}H_{14}O_6$	Ber. C 72,36%;	H 3,52%
	Gef. C 66,25%;	H 3,47%

Die Verbrennung hinterließ einen großen Aschenrückstand, vermutlich Zinkazetat. Das Azetylderivat wurde deshalb mit warmem Eisessig behandelt; die Substanz war nunmehr aschefrei.

Analyse:

4,344 mg Sbst.:	11,599 mg CO_2;	1,490 mg H_2O
$C_{24}H_{14}O_6$	Ber. C 72,36;	H 3,52%
	Gef. C 72,80;	H 3,80%

c) Verseifung des Azetylderivates.

Das Azetylderivat wurde in conc. Schwefelsäure gelöst; unter vorübergehender Grünfärbung, die etwas länger anhielt als beim Leukodiazetat des 4-4'-Chinons, entstand eine rotviolette Lösung. Das aus der schwefelsauren Lösung mit Wasser ausgefällte Chinon war in Pyridin fast unlöslich. Die Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure war die des 4-4'-Chinons: rotviolett mit roter Fluorescenz.

d) Monobenzoatchinon und Orthophenylendiamin.

1. Die auf 0° abgekühlten Lösungen von Monobenzoatchinon und o-Phenylendiamin in Eisessig wurden zusammen gegossen. Die Lösung war nach mehreren Stunden noch klar. Auf Zusatz von Wasser fiel ein brauner Niederschlag aus, der sich als unverändertes Monobenzoatchinon erwies.

2. Das Chinon wurde mit dem genannten Diamin in Eisessig einige Zeit zum Sieden erhitzt. Auch hierbei war eine Veränderung der Lösung nicht wahrzunehmen. Bei Zusatz von Wasser fiel unverändertes Chinon aus.

3. u. 4. Die auf 0° abgekühlten Lösungen von Monobenzoatchinon und o-Phenylendiamin in Pyridin wurden zusammengegossen und einige Tropfen Eisessig hinzugegeben. Die Lösung wurde

geteilt; die eine Hälfte bei 0° stehen gelassen und die andere einige Zeit zum Sieden erhitzt. In beiden Fällen trat keine Reaktion ein, sondern es wurde mit Wasser das Chinon zurückerhalten.

Auch beim 4-4'- und 5-5'-Chinon konnte eine Umsetzung mit o-Phenylendiamin nicht beobachtet werden.

III. Oxydation des Binaphthylendioxyds.

1. mit Ferriamonsulfat.

5 g Binaphthylendioxyd wurden in 15 ccm conc. Schwefelsäure gelöst, die Lösung in 300 ccm Wasser eingetragen und unter Turbinieren und Kochen eine 10%ige Lösung von 68 g Ferriamonsulfat in Wasser eintropfen gelassen; dann wurde noch eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die feine Suspension ließ sich nur sehr schwer filtrieren. Das gewaschene und getrocknete Produkt enthielt noch große Mengen von Binaphthylendioxyd; es wurde deshalb im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Das Chinon war bis auf einen kleinen Rückstand vollständig verküpbar. Nachdem es durch Extraktion mit Pyridin von etwaigen leichter löslichen Bestandteilen befreit war, zeigte es die Eigenschaften des 4-4'-Chinons, löste sich mit rotvioletter Farbe und roter Fluorescenz in conc. Schwefelsäure und zog aus seiner Küpe mit rotbrauner Farbe auf Wolle und Baumwolle. Das Diazetylderivat der Leukoverbindung kristallisierte in denselben leuchtend gelben Nadeln wie das Leukodiazetat des 4-4'-Chinons.

Oxydation des Binaphthylendioxyds.

2. mit Chromsäure.

a) 1 Mol Dioxyd: 1,3 Mol Kaliumbichromat.

5 g Dioxyd wurden in 75 ccm Eisessig suspendiert und unter Turbinieren während ca. 3 Stunden eine Lösung von 6,6 g Bichromat in 10 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser eintropfen gelassen, wobei die Temperatur auf 55° gehalten wurde. Nach einigen Stunden wurde verdünnt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das Produkt, ein rotbrauner Körper, war etwa zur Hälfte in Alkali löslich; der alkaliunlösliche Anteil war 4-4'-Chinon.

b) 1 Mol Dioxyd: 1,66 Mol Kaliumbichromat.

8,5 g Bichromat, 12 ccm conc. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser wurden mit 5 g Dioxyd und 75 ccm Eisessig wie eben beschrieben turbiniert. Das so gewonnene Produkt war zu etwa 85% in Alkali löslich. Der alkalilösliche Anteil lieferte mit Natronlauge und Zinkstaub eine hellbraune Küpe. Durch Extraktion mit Aethyl- oder Methylalkohol wurde er in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Anteil zerlegt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Pummerer im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Herrn Prof. Pummerer spreche ich an dieser Stelle für seine liebenswürdige Förderung meinen ergebensten Dank aus. Zu Dank bin ich auch Herrn Dr. A. Rieche, Assistent am Chemischen Laboratorium, verpflichtet, der mir mit seinen Erfahrungen in den vorliegende Arbeit berührenden Gebieten große Dienste geleistet hat.

Lebenslauf.

Ich, Gustav, Adolf, Heinrich Wilsing, evangelischer Konfession, wurde am 17. Juli 1901 zu Bernburg (Anhalt) als Sohn des Chefchemikers Dr. phil. Heinrich Wilsing und seiner Ehefrau Lina, geb. Weißflog, geboren. Dortselbst besuchte ich von den Jahren 1908 bis 1911 die Vorschule, darauf das humanistische Gymnasium und bestand im Jahre 1920 die Reifeprüfung. Im S. S. 1920 ließ ich mich bei der philosophischen Fakultät der Universität Halle immatrikulieren; im darauf folgenden W. S. ging ich nach Greifswald, um Chemie zu studieren. Dortselbst bestand ich das 1. Verbandsexamen und folgte im Sommer 1925 Herrn Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer nach Erlangen, wo ich nach bestandenem 2. Verbandsexamen vorliegende Arbeit ausgeführt habe.

Ich bin anhaltischer Staatsangehöriger.

Buchdruckerei Anton Völkel, Bernburg a. S.